

ОПТИКА И ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

УДК 535.361

**ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ ВЫНУЖДЕННОГО
РАССЕЯНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КОЛЛОИДНОМ
РАСТВОРЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА**

А. Ф. Бункин, М. А. Давыдов, А. Н. Федоров, И. В. Баймлер

В настоящей работе впервые сообщается о наблюдении бистабильного режима при фокусировке импульсного лазерного излучения в кювету, заполненную коллоидным раствором наночастиц золота в этаноле.

Ключевые слова: наночастицы, коллоидный раствор, плазмонный резонанс, неупругое рассеяние.

Введение. В настоящее время исследованию различных типов наночастиц посвящено много работ. В частности, активно исследуют суспензии наночастиц золота [1, 2]. Эти работы направлены на изучение возможного применения наночастиц в различных областях: электронике, биомедицине, промышленности и т. п. Благодаря явлению поверхностного плазмонного резонанса, наночастицы золота эффективно поглощают свет в зеленой области спектра. Это свойство используют, например, для фототермической терапии онкологических заболеваний – частицы вводят в опухоль и затем нагревают лазером, уничтожая злокачественные клетки. Золото химически инертно и биосовместимо: на его основе создают сверхчувствительные датчики и тест-системы, где изменение цвета суспензии сигнализирует о наличии нужного вещества. Наночастицы золота используют в создании новых типов чернил для гибкой электроники, микросхем и оптических фильтров. Поиск новых способов применения наночастиц золота предполагает их дальнейшее всестороннее изучение. В данной работе авторы исследовали нелинейно-оптические свойства коллоидного раствора золота в этаноле.

Эксперимент. В качестве объекта исследования был избран коллоидный раствор наночастиц золота (Au) в этаноле (C_2H_5OH). Наночастицы золота были получены методом лазерной абляции в жидкости [3]. В качестве рабочей жидкости использовали химически чистый этанол. Мишень Au (99.99%) крепили на дно стеклянной кюветы

объемом 30 мл, при этом толщина слоя жидкости на поверхности мишени составляла не более 3 мм. Для обеспечения моноимпульсного режима абляции использовали гальванооптическую систему с F -Theta объективом в сканирующем режиме. Характерное время лазерной абляции варьировали от 5 до 30 минут. Для определения концентрации золотых наночастиц и их размера использовался анализатор размеров частиц Zetasizer Ultra Red Label (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK). Средний диаметр наночастиц составил ~ 20 nm, рис. 1.

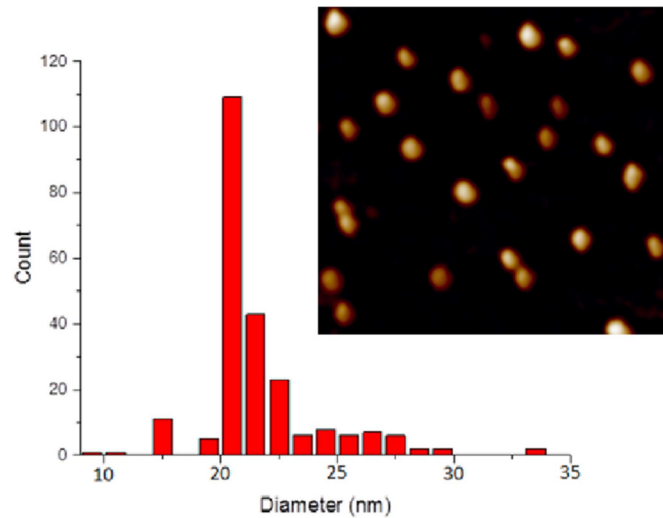


Рис. 1: Микрофотография и гистограмма наночастиц золота, использованных для приготовления суспензии с этанолом.

Принципиальная схема измерений представлена на рис. 2: излучение второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера, работающего в одночастотном режиме (длина волны излучения $\lambda = 532$ nm, ширина линии излучения $\delta\nu \sim 0.005$ cm⁻¹, длительность импульса излучения, измеренная на полувывсоте – $\tau_\lambda \sim 10$ ps, максимальная энергия в импульсе E_p – до 25 mJ, нестабильность импульса по энергии $\sim 5\text{--}7\%$). Лазерный луч фокусировали линзой f с фокусным расстоянием ~ 15 mm в кювету Cell длиной 40 mm. Сигнал неупругого рассеяния “назад” и контрольный лазерный сигнал поступали в систему регистрации: фотоприемники Fd и Fd_1 (модель HSA-X-S-1G4-SI, временное разрешение 150 ps, Германия) и далее на широкополосный осциллограф Ригол (модель DS7000, Тайвань). Спектральный состав рассеянного и лазерного излучения контролировали с помощью интерферометров Фабри–Перо (область дисперсии $\Delta\nu = 15$ GHz = 0.5 cm⁻¹). Энергию лазерных импульсов контролировали с помощью измерителя IMO-2N (СССР).

В процессе измерений энергию лазерного импульса изменяли от ~ 0.5 мДж до пробоя среды – около 3–4 мДж. Концентрацию наночастиц в растворе варьировали от $\sim 10^5$ см $^{-3}$ до $\sim 10^{11}$ см $^{-3}$. Было установлено, что наибольший интерес для изучения представляют коллоиды с концентрацией золота $c \sim 10^9$ и $\sim 10^{10}$ см $^{-3}$.

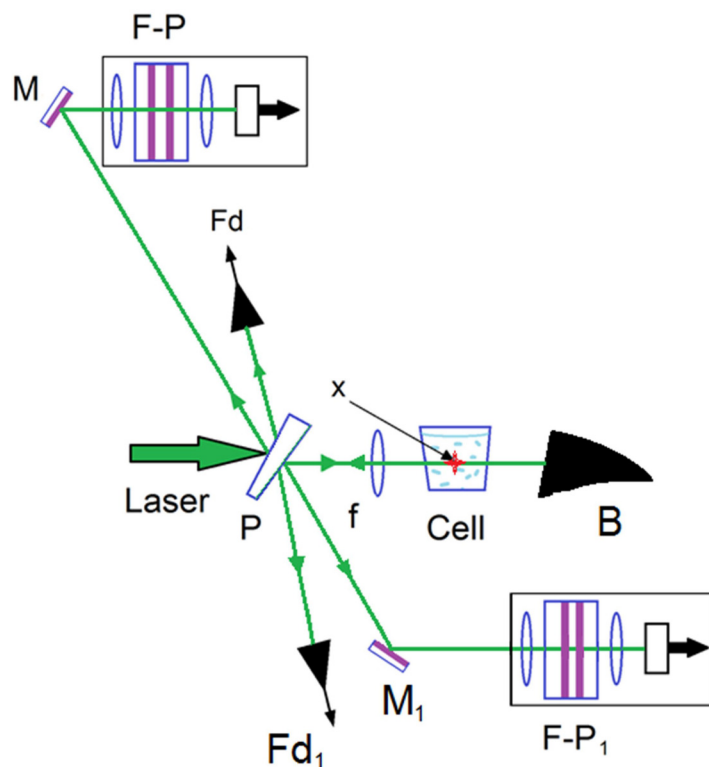


Рис. 2: Принципиальная схема измерений. *Laser* – импульсный YAG:Nd^{3+} лазер; *Cell* – кювета со скошенными окнами с исследуемым веществом; $f = 15$ мм – фокусирующая линза; x – область перетяжки лазерного пучка; P – клиновидная кварцевая пластина; M , M_1 – глухие поворотные зеркала; $F-P$ – интерферометр Фабри–Перо с оптической системой, предназначенный для контроля состава спектра излучения лазера; $F-P_1$ – интерферометр Фабри–Перо с оптической системой, предназначенный для регистрации спектров вынужденного рассеяния; Fd – фотоприемник, предназначенный для контроля лазерных импульсов; Fd_1 – фотоприемник, предназначенный для регистрации сигналов вынужденного рассеяния; B – поглотитель лазерного излучения.

Геометрия установки была одинакова для всего цикла измерений. Измерения проводили при комнатной температуре.

Результаты измерений и обсуждение.

1. Из коллоидного раствора с концентрацией наночастиц золота $c \sim 10^9 \text{ см}^{-3}$ были получены сигналы неупругого рассеяния “назад”, временные развертки и средние энергии возбуждения которых представлены на рис. 3(A)–(D):

(A) – соответствует порогу процесса ВР (здесь, в силу малости сигнала интерферограмму зарегистрировать не удалось);

(B) – соответствуют, вероятно, последовательному развитию процессов вынужденного неупругого рассеяния (I), например, вынужденного низкочастотного рассеяния – ВНЧР [4] и вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна (II) – ВРМБ, SBS [5] в коллоиде;

(C) – аналогично (B), но среда близка к пробой – сигнал (I) значительно возрос и практически слился с (II).

На рис. 3(D), *b* приведена, для сравнения, типичная осциллограмма ВРМБ в чистом этаноле. Интерферограмма, соответствующая осциллограммам рис. 3(B)–(D), представлена на рис. 4: величина частотной отстройки линии рассеяния соответствует величине сдвига линии ВРМБ-назад в чистом этаноле – $\Delta v_{\text{SBS}} \sim 0.206 \text{ см}^{-1}$. Линию неупругого рассеяния с использованием $F - P_1$ (область дисперсии 0.5 см^{-1}) разрешить не удалось.

2. Из коллоидного раствора с концентрацией золота $c \sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ были получены сигналы рассеяния “назад”, временные развертки которых представлены на рис. 5(A)–(C). Хорошо видно уменьшение амплитуды и изменение формы сигнала на осциллограмме “(C), *b*” по сравнению с осциллограммой “(B), *b*”, несмотря на то, что энергия лазерного импульса напротив, возросла почти в 2 раза (см. пояснение к рис. 4). При этом на интерферограммах имела место только одна система колец – спектральные линии лазерного излучения и неупругого рассеяния совпадали в пределах разрешения использованного интерферометра, тогда как ВРМБ при данной энергии лазера и концентрации наночастиц не возбуждалось.

По-видимому, развитие положительной обратной связи в суспензии наночастиц золота в этаноле связано с начальным нагревом и зарождением в среде неупругого рассеяния. Исходя из полученных результатов, можно было бы допустить, что наблюдаемые эффекты связаны с вынужденным температурным рассеянием [5], обусловленным поглощением лазерного излучения наночастицами золота. Однако концентрация использованных нами наночастиц ($c \sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$) явно недостаточна для создания требуемой температурной решетки.

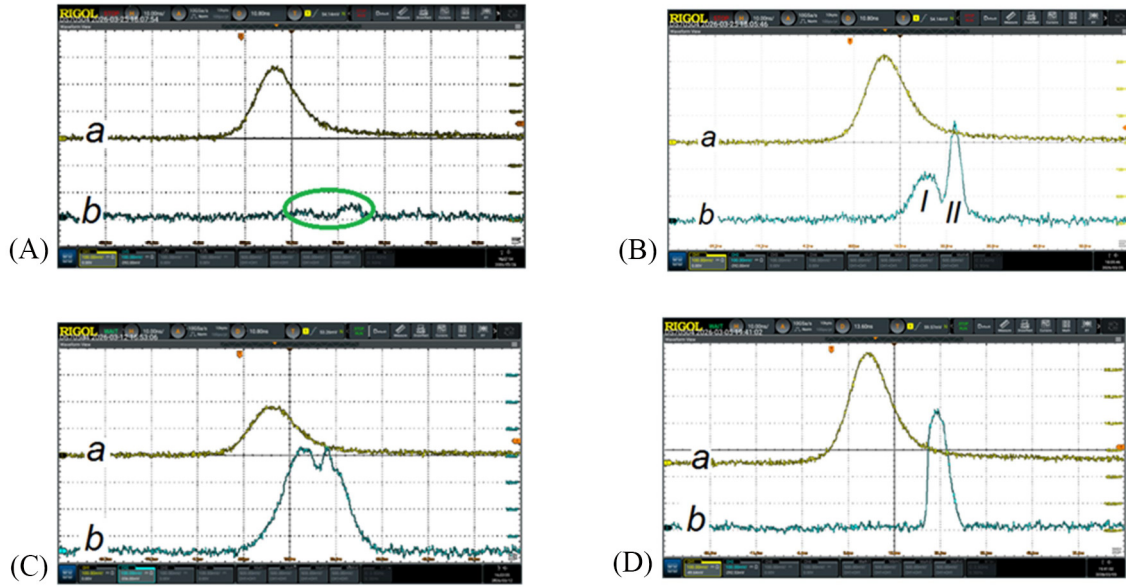


Рис. 3: Развертки осциллограмм* сигналов рассеяния “назад” (здесь и далее обозначены “b”) и контрольные развертки лазерного импульса (“a”). Концентрация коллоидного раствора золота с $\sim 10^9$ ст $^{-3}$. Энергия лазерного импульса на входе в кювету: (A) ~ 0.5 мJ; (B) ~ 0.9 мJ; (C) ~ 2.3 мJ. На рис. (A) цветом выделен пороговый сигнал. На рис. (D) приведена, для сравнения, осциллограмма импульса ВРМБ-назад в чистом этаноле (энергия лазерного импульса ~ 1.1 мJ).

* Рис. 3, рис. 5: временной масштаб осциллограмм – одна клетка по горизонтали соответствует 10 пс. Величина временного сдвига сигналов лазера и рассеяния друг относительно друга определяется особенностями геометрии установки.

Пусть лазерный луч падает на среду, содержащую наночастицы золота, которые поглощают свет (на 532 нм сечение поглощения σ_{abs} достаточно велико) и локально передают тепло этанолу. В среде возникает температурная решетка (неоднородность плотности и температуры), на которой начинает развиваться вынужденное рассеяние [6]. Рост температуры меняет показатель преломления n среды по закону:

$$n(T) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T.$$

Для этанола термооптический коэффициент $\frac{dn}{dT}$ отрицателен и имеет большую величину (порядка $-4 \cdot 10^4$ К $^{-1}$). При нарастании интенсивности падающего излучения увеличивается локальный нагрев. В связи с этим возрастает глубина модуляции показателя преломления Δn и падает оптическая плотность среды, изменяя фазовый набег

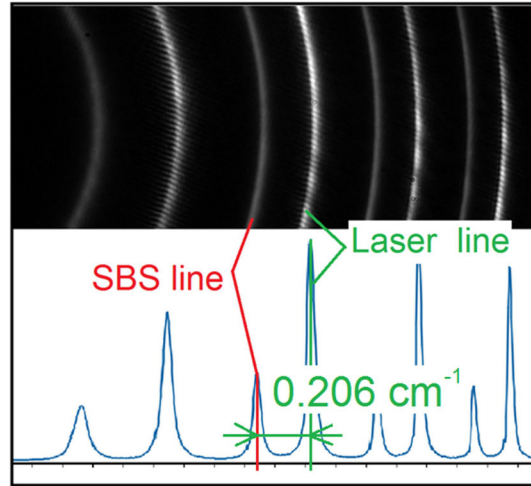


Рис. 4: Интерферограмма и денситограмма сигнала рассеяния “назад”. Область дисперсии интерферометра $\Phi\text{-}\Pi_1 - \Delta\nu = 15 \text{ GHz} = 0.5 \text{ cm}^{-1}$. Величина частотной отстройке $\Delta\nu_{\text{SBS}} \sim 0.206 \text{ cm}^{-1}$ соответствует отстройке линии ВРМБ в чистом этаноле.

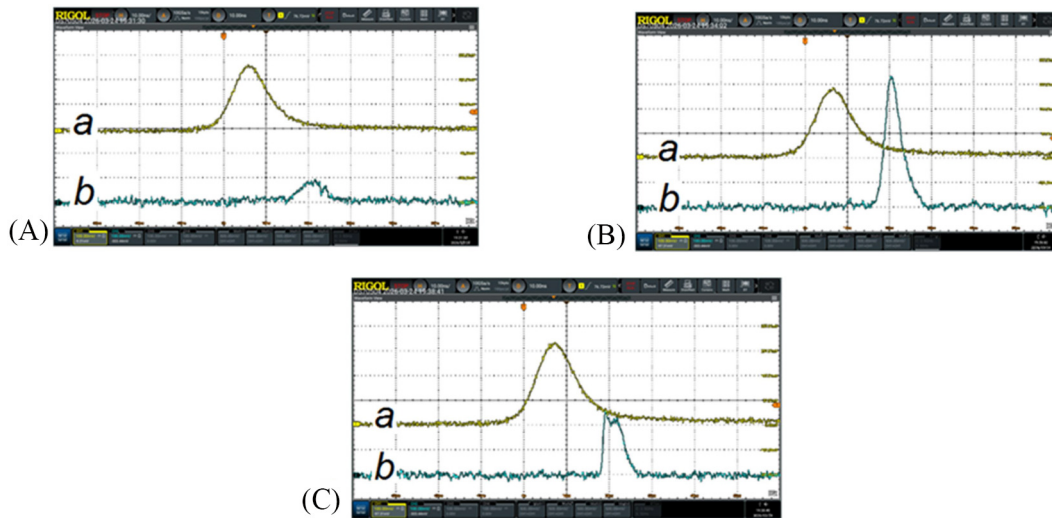


Рис. 5: Осциллограммы лазерного импульса (a) и сигнала рассеяния “назад” (b) при концентрации коллоидного раствора $c \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Энергия лазерного импульса на входе в кювету: (A) $\sim 0.7 \text{ mJ}$; (B) $\sim 1.1 \text{ mJ}$; (C) $\sim 2.0 \text{ mJ}$.

электромагнитной волны. Рассеяние при этом также усиливается, отбирая энергию и перераспределяя её в пространстве [6, 7]. Таким образом, условия пропускания света изменяются ещё сильнее. Когда коэффициент усиления в этой петле обратной связи

превышает единицу, система теряет линейность и скачком переходит в другое состояние. Два стабильных состояния системы, в данном случае, можно условно назвать “холодное” и “горячее”. “Холодное” состояние (низкое пропускание, высокое рассеяние) возникает при относительно невысокой интенсивности лазерного излучения I_{in} , для которого характерно, что тепловые эффекты незначительны, неупругое рассеяние имеет малый коэффициент усиления. “Горячее” состояние характеризуется достижением пороговой интенсивности I_{in} , при которой происходит лавинообразный процесс, вызывая резкий скачок температуры ΔT . Среда меняет оптическую плотность и происходит “переключение” системы в новое устойчивое состояние; неупругое рассеяние в этот момент может выйти в насыщение. Переключение между двумя устойчивыми состояниями происходит по петле гистерезиса, так как при уменьшении интенсивности лазера система не может вернуться назад по той же самой траектории. В простейшем случае стационарное уравнение для температуры среды T в поле лазера записывается как баланс поглощения и теплоотвода:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\alpha(T)I_{in}}{\rho C_p} - \frac{T - T_0}{\tau_T} = 0.$$

Где коэффициент поглощения $\alpha(T)$ или эффективная интенсивность внутри объёма нелинейно зависят от температуры за счёт неупругого рассеяния и термооптики. Если функция $\alpha(T)$ имеет S-образный вид или изменяется нелинейно, то в системе может наблюдаться гистерезис за счёт присутствия в решении трёх корней, два корня – два устойчивых состояния, третий корень – неустойчивое состояние, вызывающий переход в одно из стабильных состояний. Неупругое рассеяние выступает здесь как динамический регулятор внутренних потерь, который и замыкает петлю гистерезиса термооптической бистабильности.

Заключение. Таким образом, в настоящей работе впервые было показано, что режим оптической бистабильности в коллоидном растворе золота можно осуществить и регулировать изменением определенных параметров: концентрации коллоида и интенсивности лазерного импульса. Полученные результаты можно использовать, например, при разработке оптических переключателей и иных устройств на основе нелинейных наноструктур.

Авторы выражают благодарность А. В. Симакину и К. О. Айыыжы за помощь в приготовлении коллоидного раствора – объекта настоящего исследования и Л. Л. Чайкову за полезные обсуждения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Л. А. Дыкман, Н. Г. Хлебцов, *Acta Naturae* **3**(2), 36 (2011). DOI: 10.32607/20758251-2011-3-2-36-58.
- [2] Л. А. Дыкман, В. А. Богатырев, *Успехи химии* **76**(2), 199 (2007). DOI: 10.1070/RC2007v076n02ABEH003673.
- [3] A. V. Simakin, I. V. Baimler, V. V. Smirnova, et al., *Physics of Wave Phenomena* **29**(2), 102 (2021). DOI: 10.3103/S1541308X21020126.
- [4] V. S. Gorelik, A. F. Bunkin, M. A. Davydov, et al., *Appl. Phys. Lett.* **117**, 141101 (2020). doi.org/10.1063/5.0024816.
- [5] В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, *УФН* **98**, 441 (1969). doi.org/10.3367/UFNr.0098.196907b.0441.
- [6] H. M. Gibbs, *Optical Bistability: Controlling Light with Light* (Academic Press, 1985).
- [7] Z. P. Wang, B. L. Yu, *Laser Physics Letters* **11**(11), 115903 (2014). doi.org/10.1364/OE.460386.

Поступила в редакцию 8 июня 2026 г.

После доработки 29 июня 2026 г.

Принята к публикации 30 июня 2026 г.